

文章编号: 1006-9941(2013)06-0771-06

# 不同分子量 HTPB 与 TDI 的固化反应动力学

陈春燕, 王晓峰, 高立龙, 郑亚峰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 测定了浇注高聚物粘结炸药(PBX)粘结剂固化反应的放热量,探讨了端羟基聚丁二烯(HTPB)分子量对固化反应速率的影响。采用非等温差示扫描量热法(DSC)研究了分子量分别为1500(M1)和2800(M2)的HTPB与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)固化反应的动力学。结果表明,M1固化体系比M2固化体系的粘度增长迅速,固化放热量大。M1体系固化反应表观活化能约为 $55.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应级数为0.88,指前因子为 $4.70 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ;M2体系的固化峰温升高,表观活化能、反应级数和指前因子分别提高至 $60.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、0.89、 $1.07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,M1与M2体系反应机理函数仍遵循 $n$ 级反应模型 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ ,方程中的指数 $n$ 有所变化。

**关键词:** 高分子化学;端羟基聚丁二烯(HTPB);非等温DSC;固化反应;动力学

**中图分类号:** TJ55; O63

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.016

## 1 引言

浇注高聚物粘结炸药(PBX)是一种典型的多组分颗粒填充型聚合物复合材料,其组分中包括含能成分和聚合物粘结剂<sup>[1]</sup>。含能成分在PBX中占的比率依据配方的不同而各不相同,一般情况下都在80%~90%范围内以满足PBX应用时的能量需求。聚合物粘结剂组分所占的比例虽很小,但固化网络的性质及其固化反应动力学决定着PBX的工艺,力学,贮存等性能<sup>[2]</sup>。为了获得较好的性能,固化反应速率的控制是非常重要的。在实际生产中发现,当选择不同分子量端羟基聚丁二烯(HTPB)时,出现不同的固化行为,而文献报道的关于HTPB/2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)体系反应动力学的研究大多数侧重于HTPB/TDI配比<sup>[3]</sup>,催化剂<sup>[4]</sup>及填料<sup>[5]</sup>的加入对反应速率,活化能及反应机理的影响,有关不同分子量HTPB与异氰酸酯固化反应动力学的研究尚未见报道。

目前有关热固性树脂固化反应动力学的研究方法主要有红外光谱法<sup>[6]</sup>、化学分析法<sup>[7]</sup>、动态差示扫描

量热(DSC)法<sup>[8]</sup>等,其中动态DSC法是测定固化反应动力学广泛使用的方法之一。本实验首先采用粘度法对四种不同分子量的HTPB固化反应初期的粘度变化进行监测,然后采用动态DSC法,对两种粘度变化趋势差异较大的HTPB的固化行为,及固化过程中的动力学参数进行研究,以期生产中HTPB型号的选择提供依据。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

HTPB,80℃减压蒸馏4h后使用,HTPB(M1),数均分子量为 $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,羟值为 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;HTPB(M2),数均分子量为 $2800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,羟值为 $0.78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;HTPB(M3),数均分子量为 $1800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,羟值为 $1.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;HTPB(M4),数均分子量为 $3440 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,羟值为 $0.61 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,均产自黎明化工研究院;TDI,化学纯,北京化学试剂公司。

### 2.2 实验方法

将M1、M2、M3、M4分别与固化剂TDI按照摩尔比1:1配制,在带有抽真空的搅拌釜中机械搅拌20min,粘度测试采用Brookfield型旋转粘度仪,转子为SC-31,测试所得M1、M2、M3、M4体系在60℃固化过程中粘度的变化,当胶液出现拉丝现象,即认为进入凝胶状态。

收稿日期: 2013-03-27; 修回日期: 2013-04-18

基金项目: 国防973资助项目(51340030101)

作者简介: 陈春燕(1979-),女,在读博士,主要从事热固性浇注PBX的固化及力学性能研究。e-mail: ccyanzi04@yahoo.com.cn

通讯联系人: 王晓峰(1967-),男,研究员,主要从事混合炸药配方及工艺研究。e-mail: wangxf\_204@163.com

树脂基体固化反应过程放热量采用 TA DSC 910s 型差示扫描量热仪测量,其基本参数为:  $N_2$  氛围,温度范围为室温到  $270\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率分别为  $2.5, 5, 10, 15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品质量为  $15\text{ mg}$ 。

### 2.3 实验原理

利用 DSC 法对热固性树脂固化反应的分析基于以下基本假设<sup>[9]</sup>。

(1) 热固性树脂固化反应速率与其放热速率成正比:

$$d\alpha/dt = dH / (dt\Delta H) \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  是固化度;  $t$  是时间,  $s$ ;  $d\alpha/dt$  是固化速率,  $s^{-1}$ ;  $\Delta H$  是固化反应总放热量,  $J\cdot g^{-1}$ 。

(2) 热固性树脂固化反应动力学的速率方程为:

$$d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (2)$$

式中,  $A$  是指前因子,  $s^{-1}$ ;  $E_a$  是固化反应活化能,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  是气体常数,  $8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T$  是绝对温度,  $\text{K}$ ;  $f(\alpha)$  机理函数。

(3) 树脂固化反应的放热量与树脂的固化度成正比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同分子量 HTPB 在固化过程中的粘度变化

HTPB 固化体系粘度随时间的变化关系见图 1,为了清楚地反映 HTPB 体系测试初始阶段其粘度与时间的关系,70 min 前的粘度变化另外作图得图 2。从图 1 可看出分子量比较接近的 M1 和 M3 体系, M2 和 M4 体系的粘度变化趋势比较接近。而分子量相距较大的 M1 和 M2 体系, M3 和 M4 体系的粘度变化相差较大。从图 1 和图 2 可看出体系粘度的大小开始主要由 HTPB(分子量大的 HTPB 的初始粘度较大)本身的粘度决定,随着反应的进行,粘度的大小由各个体系的反应速率决定,而分子量不同的 HTPB 的反应速率是不同的,所以粘度增长趋势发生显著变化。为了说明分子量不同的 HTPB 在固化反应过程中反应行为的差异,选取分子量相差较大的 M1 体系和 M2 体系进行分析。

从图 1 可以看出, M1 体系的粘度增加迅速,在  $178\text{ min}$  时已进入凝胶状态;而 M2 体系的粘度增加较慢,在  $360\text{ min}$  时慢慢进入凝胶状态。M1 和 M2 体系的粘度方程都符合  $\eta = Ae^{kr}$ <sup>[10]</sup>,  $\eta$  为胶液粘度,当  $M(\text{分子量}) = 1500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  时,  $A = 0.94678\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $k = 0.03319\text{ s}^{-1}$ ;  $M = 2800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  时,  $A = 2.09761\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $k = 0.0153\text{ s}^{-1}$ 。

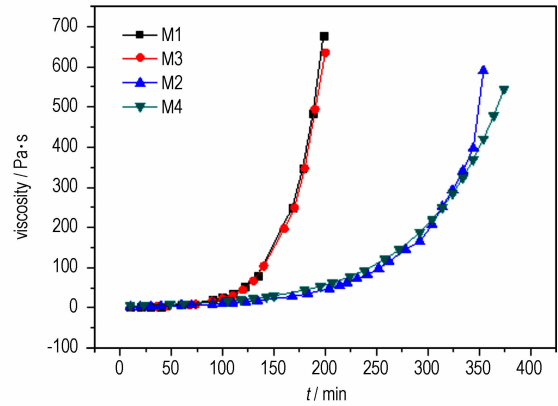


图 1 M1, M2, M3, M4 体系粘度与反应时间的关系

Fig. 1 Relationships between dynamic viscosity and time of M1, M2, M3 and M4 system

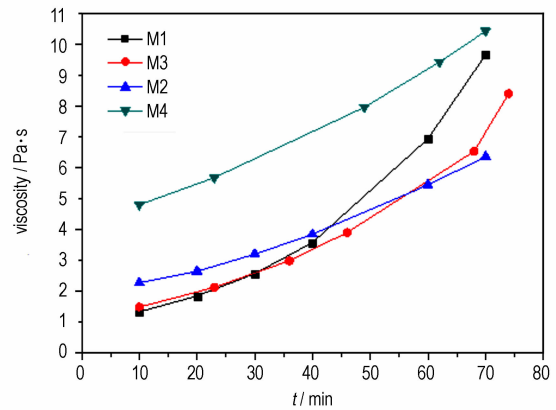


图 2 M1, M2, M3, M4 体系前 70 min 的粘度变化

Fig. 2 Dynamic viscosity of M1, M2, M3 and M4 system in 70 min

### 3.2 不同分子量 HTPB 的固化反应动力学

#### 3.2.1 DSC 的测试结果

HTPB 的固化反应在 DSC 曲线上表现为单一的放热曲线,见图 3(M1 体系)和图 4(M2 体系)。

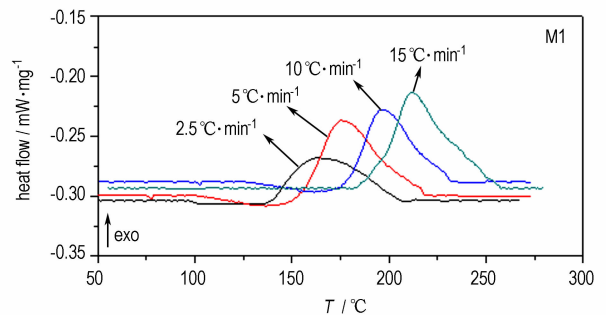


图 3 M1 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of M1 system at different heating rates

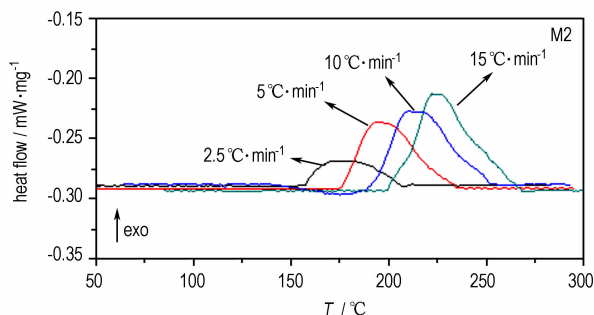


图 4 M2 体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of M2 system at different heating rates

表 1 M1 和 M2 体系在不同升温速率下 DSC 曲线的特征峰温及固化反应热

Table 1 Characteristic temperature and curing heats of M1 and M2 system from DSC curves at different heating rates

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{1i}/^\circ\text{C}$	$T_{1p}/^\circ\text{C}$	$T_{1f}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_1/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{2i}/^\circ\text{C}$	$T_{2p}/^\circ\text{C}$	$T_{2f}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_2/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
2.5	135.36	162.38	206.68	112.23	157.00	175.23	209.00	97.22
5	143.35	176.56	220.57	123.45	175.00	195.00	238.00	99.67
10	168.11	199.24	235.00	145.69	183.00	212.58	254.00	102.32
15	183.14	210.31	257.77	148.33	198.00	223.76	268.00	110.38

Note:  $\beta$ : heating rate;  $T_i$ : the initial curing temperature;  $T_p$ : the peak curing temperature;  $T_f$ : the end curing temperature.  $T_1$  and  $T_2$ : the curing reaction temperature of M1 and M2 system;  $\Delta H_1$  and  $\Delta H_2$ : the curing reaction heat of M1 and M2 system.

3.2.2 固化反应动力学计算

计算固化反应体系的动力学参数主要有 Kissinger 法<sup>[12]</sup>, Ozawa 法<sup>[13]</sup>, Crane 法<sup>[14]</sup>3 种。

Kissinger 公式:

$$d[\ln(\beta/T_p^2)]/d(T_p^{-1}) = -E_a/R \tag{3}$$

Ozawa 公式:

$$d(\ln\beta)/d(T_p^{-1}) = -1.0516 E_a/R \tag{4}$$

Crane 公式:

$$d(\ln\beta)/d(T_p^{-1}) = -(E_a/nR + 2T_p) \tag{5}$$

$$E_a/nR \gg 2T_p, d(\ln\beta)/d(T_p^{-1}) = -E_a/nR$$

式中,  $n$  为反应级数。

常用热固性树脂固化反应模型方程有<sup>[15]</sup>:

$$n \text{ 级模型 } d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \tag{6}$$

$$\text{自催化模型 } d\alpha/dt = k\alpha^m(1-\alpha)^n \tag{7}$$

式中,  $m$  是反应级数;  $k$  是反应速率常数,  $s^{-1}$ ; 服从 Arrhenius 关系  $k = A\exp(-E_a/RT)$ 。

假设端羟基聚丁二烯的固化反应动力学为  $n$  级反应动力学模型, 则其动力学方程如下:

$$d\alpha/dt = A\exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^n \tag{8}$$

以  $\ln(\beta/T_p^2)$  和  $-\ln\beta$  分别对  $1000/T_p$  作图, 通过线性拟合可得到一条直线, 见图 5 和图 6。从图可看出,  $\ln(\beta/T_p^2)$  和  $-\ln\beta$  对  $1000/T_p$  的线性相关系数都接近 0.99。结合 Kissinger 公式和 Crane 公式求得

由图 3 和图 4 可以看出, 随着升温速率的增大, 放热峰温度向高温方向移动, 且放热峰逐渐变陡, 固化时间缩短且体系的放热量逐渐增加。其原因为: 随着升温速率的增大,  $dH/dt$  变大, 即单位时间产生的热效应增大, 温度差增加, 从而使热固性树脂固化反应放热峰向高温方向移动<sup>[11]</sup>, 固化反应温度升高, 固化时间缩短。表 1 是图 3 和图 4 中固化峰所对应的起始温度, 峰顶温度, 峰终温度及固化放热量数据。

M1 体系固化反应的  $E_a = 55.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = 0.88$ ,  $A = 4.70 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ; M2 体系固化反应的  $E_a = 60.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = 0.89$ ,  $A = 1.07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。将上述参数带入方程(8)可得:

M1 体系的固化反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 4.70 \times 10^4 \exp(-6719/T)(1-\alpha)^{0.88};$$

M2 体系的固化反应动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 1.07 \times 10^5 \exp(-7309/T)(1-\alpha)^{0.89};$$

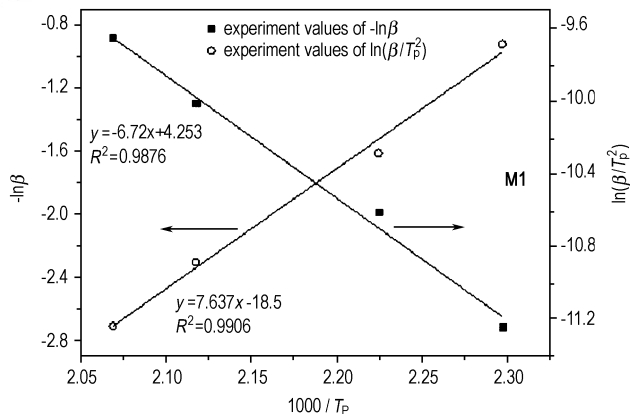


图 5 M1 体系  $-\ln\beta$  和  $\ln(\beta/T_p^2)$  分别对  $1000/T_p$  的拟合关系曲线

Fig. 5 Linear fitting of calculated  $-\ln\beta$  and  $\ln(\beta/T_p^2)$  with  $1000/T_p$  for M1 system

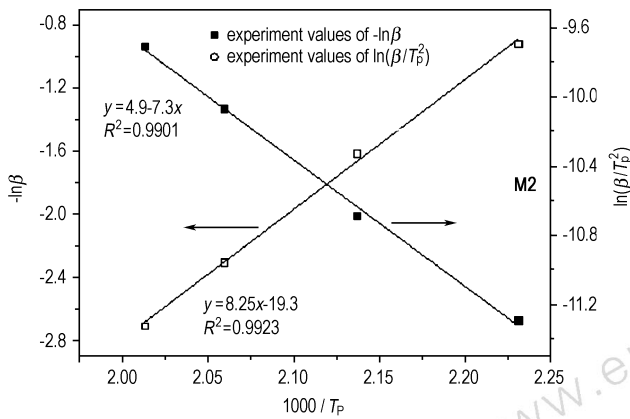


图6 M2体系  $-\ln\beta$  和  $\ln(\beta/T_p^2)$  分别对  $1000/T_p$  的拟合关系曲线

Fig. 6 Linear fitting of calculated  $-\ln\beta$  and  $\ln(\beta/T_p^2)$  with  $1000/T_p$  for M2 system

图7和图8是升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时通过  $n$  级固化反应动力学模型计算的  $d\alpha/dt-T$  的关系曲线与实验得到的曲线,以验证  $n$  级固化反应动力学模型的合理性。从图可看到模型计算值与实验值的大体趋势较好吻合,也与 Kim J. H. 的异氰酸酯组分和多元醇组分的反应模型研究结论一致,只是  $n$  值有所变化<sup>[16]</sup>。因此该模型能够有效地描述 HTPB 的固化反应过程,通过此模型,可以较好地预测固化度  $\alpha$  与温度  $T$  和时间  $t$  的关系。

### 3.3 不同分子量 HTPB 体系非等温固化行为的差别

#### 3.3.1 固化速率

图9是通过非等温 DSC 法得到的 M1 体系和 M2 体系在升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时,固化反应速率与温度的关系图,从图可看出在 M1 体系固化温度之前,相同的固化温度时 M1 体系比 M2 体系的固化反应速率要大,当 M1 体系达到固化特征温度后固化反应速率逐渐减小,此时 M2 体系还未达到最大固化速率,处于继续增加阶段。从峰顶的固化速率可看出 M1 体系比 M2 体系的最大固化反应速率要大。结合图1的粘度测试数值可得出在实际工艺温度时 M1 体系比 M2 体系的固化反应速率大,这主要是因为 M1 体系的分子量小,在反应体系中当固化参数为 1 时, M1 体系有更好的活动能力,能更加自如地接触到固化剂随之发生反应。

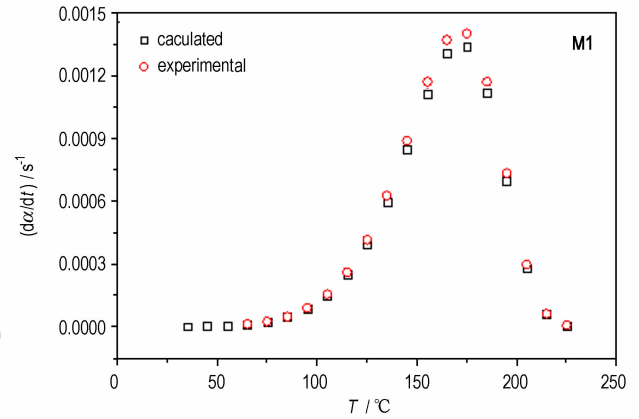


图7 M1体系实验值和模型计算值的比较

Fig. 7  $d\alpha/dt-T$  curves of experimental and calculated for M1 system at  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

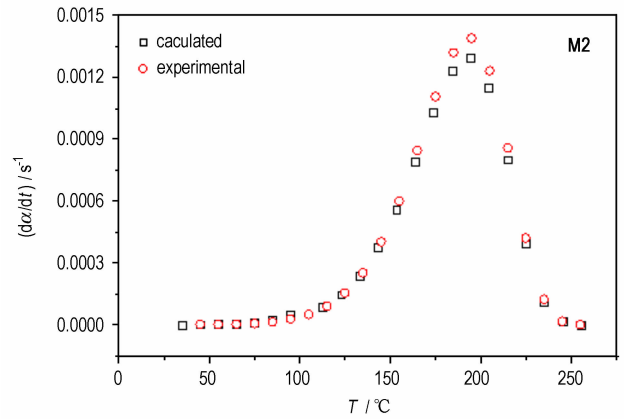


图8 M2体系实验值和模型计算值的比较

Fig. 8  $d\alpha/dt-T$  curves of experimental and model values for M2 system at  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

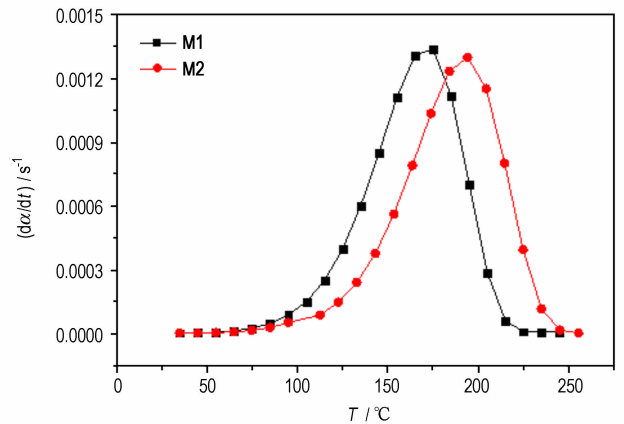


图9 M1和M2体系固化速率的比较

Fig. 9 Comparison of curing velocity of M1 and M2 system

### 3.3.2 反应级数和表观活化能

反应级数决定物质的反应机理,表观活化能决定固化体系反应活性的大小,也决定着固化反应能否顺利进行。从前面的计算结果可知 M2 体系的反应级数比 M1 体系的略高,但相差不大,说明只是分子量的改变并不会改变 HTPB 固化反应的机理;M2 体系的表观活化能( $60.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )比 M1 体系表观活化能( $55.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )大,也即 M1 体系的反应活性大于 M2 体系。此数据也进一步说明了 M1 体系反应速率较大的内在原因。

### 3.3.3 固化温度及固化反应热

从表 1 数据可看出,M1 体系的特征峰温比 M2 体系的特征峰温低,也就是说 M1 体系比 M2 体系在更低的温度下就能实现固化。M1 体系固化过程的总放热量为  $134.68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值),M2 体系固化过程的总放热量为  $102.40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值)。以含 10% 粘结剂的 PBX 来进行计算,假如制备 5000 g 的 PBX,M1 体系固化过程中放出的总热量为 67.3 kJ, M2 体系固化过程中放出的总热量为 51.0 kJ。从 M1 体系和 M2 体系的放热量可看出,M1 体系比 M2 体系的放热量大,但放热量差距不大。HTPB 体系的放热量比环氧体系的  $433 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[17]</sup>,不饱和聚酯树脂体系的  $282 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[18]</sup>都要小,这也是 HTPB 作为 PBX 粘结剂的优点之一。

### 3.4 不同分子量 HTPB 对反应速率影响的机理分析

从 M1 和 M2 体系的固化反应动力学研究结果可看出,具有较小分子量的 M1 体系的固化速率大于分子量较高的 M2 体系。M1 体系具有分子量低的软链段,M2 体系具有分子量高的软链段。在硬链段(TDI)含量相同的体系中,随着软链段分子量的增加,软链段的粘度增加,因此具有大分子量的软链段的扩散速率必然降低,而软链段的扩散速率的大小直接决定了体系反应速率的大小;同时具有大分子量的软链段其空间位阻效应相对较大,位于较大分子量软链段两端的反应基团与位于硬链段上的反应基团的有效碰撞频率相对较低,从而使反应速率也降低。

## 4 结论

(1) 固化反应开始时,M1 体系的粘度小于 M2 体系,随着反应的继续进行,体系的粘度主要由固化反应速率控制,固化反应速率越大,体系粘度变化越快。M1 体系的粘度大于 M2 体系,并且 M1 较早进入凝胶状态。

(2) M1 体系的固化反应放热量平均为  $134.68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , M2 体系的固化反应放热量为  $102.40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ; M1 体系固化反应表观活化能为  $55.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应级数为 0.88,指前因子为  $4.71 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,固化反应动力学方程为  $d\alpha/dt = 4.70 \times 10^4 \exp(-6719/T)(1-\alpha)^{0.88}$ ; M2 体系固化反应表观活化能升高为  $60.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应级数为 0.89,指前因子为  $1.07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,固化反应动力学方程为  $d\alpha/dt = 1.07 \times 10^5 \exp(-7309/T)(1-\alpha)^{0.89}$ 。M1 体系固化反应速率大于 M2 体系固化反应速率。

### 参考文献:

- [1] Valery I L, Bryan F H, Laura B S, et al. Coupled phase transformation, chemical decomposition, and deformation in plastic-bonded explosive: Simulations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(10): 1-10.
- [2] Adapaka S K, Vepakomma B R, Rabindra K S, et al. Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, Aluminum, and HTPB for underwater applications[J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 359-364.
- [3] 陈清元, 陈中华, 程时远, 等. HTPB/TDI 的反应动力学研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(3): 45-49. CHEN Qing-yuan, CHEN Zhong-hua, CHEN Shi-yuan, et al. Study on reaction kinetics of HTPB/TDI by FT-IR[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1996, 12(3): 45-49.
- [4] 金平, 陈建定. HTPB/TDI、HDI 聚合反应动力学研究[J]. *功能高分子学报*, 1998, 11(4): 493-497. JIN Ping, CHEN Jian-ding. Study on reaction kinetics of hydroxylated polybutadiene with toluene diisocyanates and hexamethylene diisocyanate[J]. *Journal of Functional Polymers*, 1998, 11(4): 493-497.
- [5] 刘晶如, 罗运军. 非等温 DSC 研究 AI/HTPB/TDI 体系的固化反应动力学[J]. *含能材料*, 2009, 17(1): 83-86. LIU Jing-ru, LUO Yun-jun. Curing kinetics of HTPB/TDI/AI System by Non-isothermal DSC [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 83-86.
- [6] Hailu K, Guthausen G, Becker W, et al. In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements[J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(4): 513-519.
- [7] 衡明星, 孙培勤, 赵科, 等. 用化学分析法研究三聚氰胺甲醛树脂的结构[J]. *粘结*, 2007, 28(1): 17-19. HENG Ming-xing, SUN Pei-qin, ZHAO Ke, et al. Study of structure of MF resin by chemical analysis[J]. *Adhesion in China*, 2007, 28(1): 17-19.
- [8] Korah B C, Kannan K G, Ninan K N. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 753-760.
- [9] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGDDM/DDS 体系固化反应动力学[J]. *高分子学报*, 2006(4): 564-568. ZHAO Wei-juan, ZHANG Zuo-guang, SUN Zhi-jie, et al. Cure kinetics of TGDDM/DDS system studied by non-isothermal method[J]. *Acta polymerica sinica*, 2006(4): 564-568.
- [10] 郑申声, 关立峰, 董兰, 等. HTPB/N100 体系的聚合反应动力学和粘度变化[J]. *含能材料*, 2011, 19(3): 291-294. ZHENG Shen-sheng, GUAN Li-feng, DONG Lan. Reaction kinetics and viscosity variation of HTPB/N100 polymerization sys-

- tem[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 291–294.
- [11] 李常雄, 戴亚堂, 胡小平, 等. 非等温 DSC 法研究 TiB<sub>2</sub>/环氧树脂 E-44 体系固化动力学[J]. *热固性树脂*, 2011, 26(3): 6–10.  
LI Chang-xiong, DAI Ya-tang, HU Xiao-ping, et al. Curing kinetics of TiB<sub>2</sub> / epoxy resin E-44 system studied by non-isothermal DSC[J]. *Thermosetting Resin*, 2011, 26(3): 6–10.
- [12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702–1706.
- [13] Ozawa T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 3(11): 1881–1886.
- [14] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. *Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533.
- [15] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.  
LIU Zhen-hai. *Journal of thermal analysis*[M]. Bei Jing: Chemical Industry Press, 1991.
- [16] Kim J H, Kim S C. Analysis of reaction injection molding process of polyurethane-unsaturated polyester blends. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(16): 1243–1251.
- [17] 林琳, 宋巍, 李长青. 低粘度环氧树脂体系的固化动力学及其热稳定性[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(5): 73–77.  
LIN Lin, SONG Wei, LI Chang-qing. Curing kinetics and thermal stability of low viscosity epoxy resin systems [J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(5): 73–77.
- [18] 张宏, 王世兵. 基于 DSC 的柔性 UPB 树脂固化反应动力学分析. *天中学刊*[J]. 2010, 25(5): 9–11.  
ZHANG Hong, WANG Shi-bing. Researches on curing kinetics of flexible UPB with DSC [J]. *Journal of Tian Zhong*, 2010, 25(5): 9–11.

## Effect of HTPB with Different Molecular Weights on Curing Kinetics of HTPB/TDI System

CHEN Chun-yan, WANG Xiao-feng, GAO Li-long, ZHENG Ya-feng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Curing processes of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) with different molecular weight (M1 : 1500; M2 : 2800)/2,4-toluene diisocyanate (TDI) systems were studied by rotational viscometer and non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC), and effect of molecular weight on curing reaction kinetic of system was investigated. Results show that the viscosity of M1 system increases faster than that of M2 system, and the curing reaction heat of M1 systems is greater than that of M2 system. The values of apparent activation energy, reaction order and pre-exponential factor of M1 system are 55.87 kJ · mol<sup>-1</sup>, 0.88, 4.70 × 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>, respectively. While for M2 system, the peak temperature of the curing process increases and the values of apparent activation energy, reaction order and pre-exponential factor increase to 60.77 kJ · mol<sup>-1</sup>, 0.89, 1.07 × 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, respectively. The curing reaction mechanism of two curing system follows  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  and index  $n$  of M1 system curing reaction is only slightly different from that of M2 system.

**Key words:** polymer chemistry; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); non-isothermal differential scanning calorimetry; curing reaction; curing kinetics

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.016